

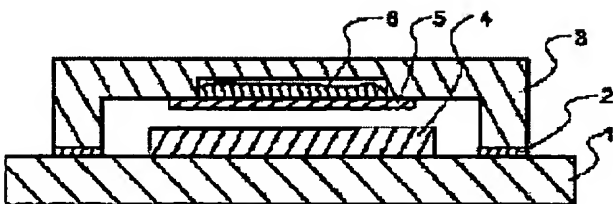
ORGANIC EL DISPLAY DEVICE

Patent number: JP2000357587
Publication date: 2000-12-26
Inventor: EBISAWA AKIRA; ONIZUKA OSAMU; ENDO HIROYUKI; KAWASHIMA MASAYUKI; HAYAKAWA TOSHIO
Applicant: TDK CORP
Classification:
- international: *H05B33/04; H05B33/14; H05B33/04; H05B33/14;*
(IPC1-7): H05B33/14; H05B33/04
- european:
Application number: JP19990255610 19990909
Priority number(s): US19990330059 19990611

Report a data error here

Abstract of JP2000357587

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an EL display device with easy manufacture, eliminating the influence of moisture or the like to the utmost, less deterioration with the lapse of time, and capable of keeping the initial performance for a long time by arranging strontium hydride or calcium hydride and strontium hydride as a drying agent within an airtight case in a non-contact state with an organic EL structure. **SOLUTION:** This organic EL display device has a sealing plate 3 arranged on an organic EL structure 4 stacked on a board 1 with a specified gap kept; a spacer arranged in a connecting part of the sealing plate 3 to the board 1 at a specified distance between the sealing plate 3 and the board 1; and a sealing adhesive 2 for fixing the sealing plate 3 and sealing the organic EL structure. A drying agent 6 of SrH_2 or CaH_2 is arranged within the sealed space in a non-contact state with the organic EL structure 4, and inert gas such as Ar, He, or N_2 is sealed as sealing gas. The drying agent 6 may be arranged in a recess installed in the sealing plate 3, and may be fixed with a gas or water vapor permeable film sheet 5 or the like.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-357587

(P2000-357587A)

(43) 公開日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

A 3 K 0 0 7

33/04

33/04

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-255610

(22) 出願日 平成11年9月9日 (1999. 9. 9)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 3 3 0 0 5 9

(32) 優先日 平成11年6月11日 (1999. 6. 11)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋一丁目13番1号

(72) 発明者 海老沢 晃

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー

ディーケー株式会社内

(72) 発明者 鬼塚 理

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー

ディーケー株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

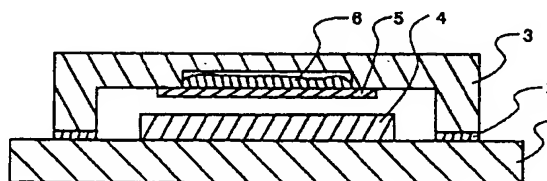
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL表示装置

(57) 【要約】

【課題】 容易に製造でき、水分等の影響を極力排除し、経時劣化が少なく、初期性能を長期間維持できる長寿命の有機EL表示装置を提供する。

【解決手段】 ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有する有機EL構造体が気密ケースに収納されており、前記気密ケース内に、前記有機EL構造体に非接触の状態で、乾燥剤として水素化ストロンチウム、あるいは水素化カルシウムおよび水素化ストロンチウムが配置されている構成の有機EL表示装置とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有する有機EL構造体が気密ケースに収納されており、前記気密ケース内に、前記有機EL構造体に非接触の状態で、乾燥剤として水素化ストロンチウム、あるいは水素化カルシウムおよび水素化ストロンチウムが配置されている有機EL表示装置。

【請求項2】 前記気密ケースが、前記有機EL構造体が積層されている基板と、前記有機EL構造体上に所定の空隙を設けて配置された封止板と、前記封止板を前記基板に密着する封止用接着剤とを有する請求項1の有機EL表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物を用いた有機EL表示装置に関し、さらに詳細には、基板上に積層された有機EL構造体を保護するために封止空間内に配置する乾燥剤に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、有機EL素子が盛んに研究されている。これは、ホール注入電極上にトリフェニルジアミン(TPD)などのホール輸送材料を蒸着により薄膜とし、その上にアルミキノリンノール錯体(Alq3)などの蛍光物質を発光層として積層し、さらにMgなどの仕事関数の小さな金属電極(電子注入電極)を形成した基本構成を有する素子で、10V前後の電圧で数100から数10,000cd/m²とわざわざ高い輝度を得られることで注目されている。

【0003】ところで、有機EL素子は、水分に非常に弱いという問題がある。水分の影響により、例えば、発光層と電極層との間で剥離が生じたり、構成材料が変質してしまったりして、ダークスポットと称する非発光領域が生じたり、発光面積が縮小したりして所定の品位の発光が維持できなくなってしまう。

【0004】この問題を解決するための方法として、例えば、特開平5-36475号公報、同5-89959号公報、同7-169567号公報等に記載されているように、有機EL積層構造体部分を被う気密ケース、封止層等を基板上に密着固定して外部と遮断する技術が知られている。

【0005】しかし、このような封止層等を設けたとしても、やはり、駆動時間の経過に伴い外部から侵入する水分の影響によって、発光輝度が減少したり、ダークスポットが生じたり、これが拡大したりして発光面積が縮小し、素子が劣化し、ひいては、発光不良が悪化して使用不能になってしまう。

【0006】また、有機EL構造体を気密ケース内に収納し、このケース内に乾燥剤を配置することが提案されている。例えば、特開平3-261091号公報には、

乾燥剤として五酸化二リン(P₂O₅)が開示されている。しかし、P₂O₅は水分を吸収してその水に溶解(潮解)し、リン酸となり、有機EL構造体に悪影響を及ぼしてしまう。また、P₂O₅の封入方法が著しく限られ、実用的ではない。

【0007】特開平6-176867号公報には、微粉末固体脱水剤、具体的には、ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲル、酸化カルシウムが挙げられている。しかし、ゼオライトのような水分を物理吸着する乾燥剤は、有機EL素子が発光する際の熱で吸着した水分を放出してしまうので、十分な寿命が得られない。

【0008】これに対し、特開平9-148066号公報には、乾燥剤として化学的に水分を吸着するとともに吸湿しても固体状態を維持する化合物、具体的には、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、硫酸塩、金属ハロゲン化物が挙げられている。これらの化合物は水分を化学吸着するので、水分の再放出が起こらず、素子の寿命は長くなる。しかし、素子の寿命としてはまだ不十分である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、容易に製造でき、水分等の影響を極力排除し、経時劣化が少なく、初期性能を長期間維持できる長寿命の有機EL表示装置を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような目的は以下の構成により達成することができる。

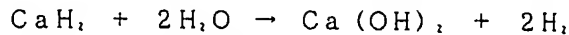
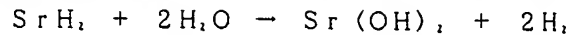
【0011】(1) ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有する有機EL構造体が気密ケースに収納されており、前記気密ケース内に、前記有機EL構造体に非接触の状態で、乾燥剤として水素化ストロンチウム、あるいは水素化カルシウムおよび水素化ストロンチウムが配置されている有機EL表示装置。

(2) 前記気密ケースが、前記有機EL構造体が積層されている基板と、前記有機EL構造体上に所定の空隙を設けて配置された封止板と、前記封止板を前記基板に密着する封止用接着剤とを有する上記(1)の有機EL表示装置。

【0012】

【作用】本発明の有機EL表示装置を構成する有機EL素子は、ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられる1種以上の有機層とを有する有機EL構造体が気密ケースに収納されており、前記気密ケース内に、前記有機EL構造体に非接触の状態で、乾燥剤として水素化ストロンチウム、または水素化カルシウムと水素化ストロンチウムが配置されている。このように気密ケース内に乾燥剤として水素化ストロンチウム、水素化カルシウムおよび水素化ストロンチウムを配置することにより、特に封止した後、侵入してくる水分を除去

し、気密ケース内の水分濃度を下げることができるので、表示装置の寿命が飛躍的に長くなる。



【0014】水と反応した後の化合物（水酸化物）は安定に存在するので、一度除去した水分の再放出が起こらない。しかも、水素化ストロンチウム、水素化カルシウムを乾燥剤に用いることにより、水分除去に伴って水素が発生し、気密ケース内が還元雰囲気となるので、電極、特に電子注入電極の劣化が防止され、表示装置の寿命はさらに延びる。従って、特開平9-148066号公報の化合物を用いる場合よりも長寿命である。また、上記の式に従い、水蒸気吸着時に水素が等モル発生するので気密ケース内の内圧の変化が極めて小さいか、なく、密封性を保つ上でも好ましい。特開平9-148066号公報の化合物はこの点でも不利である。

【0015】しかも、吸湿しても固体状態が保たれるので、有機EL構造体と非接触の状態に配置すれば表示装置に悪影響を及ぼすことはなく、また、気密ケース内に容易に封入することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL表示装置を構成する有機EL素子は、ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有する有機EL構造体が気密ケースに収納されており、この気密ケース内に、有機EL構造体に非接触の状態、水素化ストロンチウム、または水素化カルシウムと水素化ストロンチウムが配置されている。乾燥剤の水素化ストロンチウム（ SrH_2 ）、水素化カルシウム（ CaH_2 ）の当初の組成は、化学量論組成から多少偏倚していてもよい。これらは、できるだけ大気中の水分と接触しないようにしてケース内に封入する。

【0017】乾燥剤に SrH_2 単独、またはこれと CaH_2 を併用しても同様の効果が得られる。また、 AlLiH_4 の使用も考えられるが、反応性の高い AlLiH_4 は気密ケース内の封止ガスに Ar を用いなければならない場合もあるので、 N_2 を用いることができる CaH_2 の方が好ましい。

【0018】 SrH_2 、あるいはこれと CaH_2 は気密ケース内に、気密ケース内の空間 1mm^3 当たり $0.0001 \sim 0.5\text{mq}$ 程度配置することが好ましい。配置する CaH_2 、 SrH_2 がこれより少ないと、水分の除去が十分にはできなくなってくる。 CaH_2 、 SrH_2 は多いほど水分が除去されて表示装置の寿命は延びるが、有機EL構造体に接触すると、逆に悪影響が生じる。通常、配置できる量の上限は、 $1\text{mq}/\text{mm}^3$ 程度である。 CaH_2 、 SrH_2 を併用する場合でも、その合計量が前記の範囲内であることが好ましい。

【0019】 SrH_2 、 CaH_2 は粒子として用いてもよく、その際の平均粒径は、 $0.01 \sim 10\mu\text{m}$ 程度が好

*【0013】水素化ストロンチウム、水素化カルシウムは、下記の化学反応式に従って水分を除去する。

ましい。粒径がこれより大きいと、表面積が減少してくるので、吸水性が低下してくる。これより小さいと、吸水性を維持したままでの保管と取り扱いが困難になってくる。

【0020】 SrH_2 、 CaH_2 は気密ケース内に、悪影響を避けるために有機EL構造体に接触しないように配置する。配置方法は特に限定されず、例えば、 SrH_2 、 CaH_2 を成形体として気密ケース内に固定する方法、多孔質テフロン等の通気性を有する袋や容器に SrH_2 、 CaH_2 を入れてケース内に固定する方法、基板や封止板に窪みや仕切りを設けてそこに SrH_2 、 CaH_2 を配置する方法等がある。また、スクリーン印刷や反応性スパッタ法等で気密ケース内に薄膜ないし厚膜として配置してもよい。この際、膜の厚さは $0.1 \sim 100\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

20 【0021】次に、本発明の有機EL表示装置を構成する有機EL素子について説明する。本発明の有機EL素子は、例えば図1に示すように、基板1上に有機EL構造体4が積層されており、この有機EL構造体4の上に所定の空隙を有するように配置される封止板3と、この封止板3と基板1との接続部に配置され、封止板3を基板から所定の距離に維持するスペーサーと、封止板を固定し、有機EL構造体を密閉するための封止用接着剤2とを有する（なお、通常、スペーサーは接着剤中に混合されている）。そして、その密閉空間内に、 SrH_2 、あるいはこれと CaH_2 の乾燥剤6が有機EL構造体に非接触の状態に配置されており、封止ガスが封入されている。この乾燥剤6は、図示例のように、封止板3に凹部を設けてその中に配置し、ガス、水蒸気透過性を有するフィルムシート5等により固定してもよいし、凹部を設けることなく、同様にして固定してもよい。また、同様にして封止空間内部に乾燥剤を固定することができればいかなる方法を用いてもよい。

30 【0022】気密ケース内の封止ガスは、 Ar 、 He 、 N_2 等の不活性ガスが用いられる。ただし、乾燥剤に SrH_2 、 CaH_2 を用いる場合は N_2 が好ましい。

40 【0023】この封止ガスの水分含有量は、 100ppm 以下、さらには 10ppm 以下、特に 1ppm 以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常 0.1ppm 程度である。このような封止ガスをを用いることにより、有機EL構造体のホール注入電極、有機層、電子注入電極、または、これらの界面と水分等との化学反応等による劣化が抑制され、初期性能が長期間維持できる。

50 【0024】封止板の材料としては、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、より好ま

しくはガラスが好ましい。このようなガラス材として、例えば、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものが好ましい。また、封止板は、平板状であることが好ましい。封止板にほりこみ等を設け、そこに乾燥剤を配置してもよいが、ほりこみを設けるのはコストアップになるので、安価な平板ガラスを用いることが好ましい。その製板方法としては、ロールアウト法、ダウンロード法、フュージョン法、フロート法等が好ましい。ガラス材の表面処理法としては、研磨加工処理、 SiO_2 バリアーコート処理等が好ましい。これら

【0025】封止板の高さを調整する手段としては、特に制限されるものではないが、スペーサーを用いることが好ましい。スペーサーを用いることにより、安価で、容易に所望の高さを得ることができる。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。またその厚さとしては、通常、好ましくは $1\sim500\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\sim200\mu\text{m}$ 、特に $1\sim20\mu\text{m}$ 、または $100\sim200\mu\text{m}$ 程度ものが好ましい。

【0026】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合は好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に $1\sim20\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。接着剤の塗布量は、使用するスペーサーの大きさなどにより異なるが、通常 $1\sim100\text{mg}/\text{cm}^2$ 、より好ましくは $1\sim10\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度が好ましい。

【0027】スペーサーは、封止用の接着剤とともに用いることが好ましい。封止用接着剤とともに用いることにより、スペーサーの固定と、封止とを同時に行うことができる。スペーサーは、通常、粒径の揃った粒状物であるが、その形状は特に限定されるものではなく、スペーサーとしての機能に支障のないものであれば種々の形状であってもよい。なお、スペーサーを接着剤自体が兼ねても、スペーサーを封止板と一体に形成してもよい。

【0028】接着剤としては、好ましくはカチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いる。有機EL積層構造体部分の各層構成材料のガラス転移温度が 140°C 以下、特に $80\sim100^\circ\text{C}$ 程度である。そのため、通常の熱硬化型の接着剤を用いると、その硬化温度が $140\sim180^\circ\text{C}$ 程度であるので、接着剤の硬化の際に有機EL構造体が軟化してしまい、特性の劣化が生じてしまう。一方、紫外線硬化型接着剤の場合は、このような有機EL構造体の軟化は生じない。しかし、現在一般に用いられている紫外線硬化型接着剤は、アクリル

系であるため、硬化の際に成分中のアクリルモノマーが揮発し、それが上記有機EL構造体の各構成材料に悪影響を及ぼし、その特性を劣化させてしまう。そこで、本発明においては、以上のような問題のない、あるいは極めて少ない接着剤である、上記のカチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0029】なお、紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤として市販されているものの中には、紫外線加熱硬化併用型のエポキシ樹脂接着剤が含まれる場合がある。この場合には、ラジカル硬化タイプのアクリル系樹脂と加熱硬化タイプのエポキシ樹脂が混合あるいは変性してある場合が多く、前記のアクリル系樹脂のアクリルモノマーの揮発の問題や熱硬化型エポキシ樹脂の硬化温度の問題が解決していないので、本発明の有機EL素子に用いる接着剤としては好ましくない。

【0030】カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤とは、主たる硬化剤として紫外線等の照射による光分解でルイス酸触媒を放出するルイス酸塩型硬化剤を含み、光照射により発生したルイス酸が触媒となって主成分であるエポキシ樹脂がカチオン重合型の反応機構により重合し、硬化するタイプの接着剤である。

【0031】上記接着剤の主成分であるエポキシ樹脂としては、エポキシ化オレフィン樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ノボラックエポキシ樹脂等が挙げられる。また、上記硬化剤としては、芳香族ジアゾニウムのルイス酸塩、ジアルキルヨードニウムのルイス酸塩、トリアルキルスルホニウムのルイス酸塩、トリアルキルセレンニウムのルイス酸塩等が挙げられる。

【0032】成膜される有機EL素子構造体の高さは、特に制限されるものではないが、通常 $100\sim1000\text{nm}$ 、特に $300\sim800\text{nm}$ の範囲が好ましい。また、基板の有機EL素子構造体成膜面から封止板の下端面までの距離としては、好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下、特に $80\sim150\mu\text{m}$ 程度の範囲が好ましい。

【0033】有機EL素子は水分に極めて弱いので、封止板の密着固定、封止物質の封入は、乾燥 N_2 や Ar 、 He 等の不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。乾燥剤の CaH_2 、 SrH_2 は、水と反応しやすいので、封止空間内の水分量を減らすために十分に乾燥したものをを用いることが好ましい。有機EL構造体の積層、乾燥剤の配置、封止までを外系にさらすことなく、インプロセスで行うことが好ましい。

【0034】次に、本発明の有機EL素子を構成する有機EL構造体について説明する。本発明の有機EL構造体は、基板上にホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有する。有機層は、それぞれ少なくとも1層のホール輸送層および発光層を有し、その上に電子注入電極を有し、さらに最上層として保護電極を設けてもよい。なお、ホー

ル輸送層はなくてもよい。電子注入電極は、蒸着、スパッタ法等、好ましくはスパッタ法で成膜される仕事関数の小さい金属、化合物または合金で構成される。

【0035】ホール注入電極としては、通常、基板側から発光した光を取り出す構造であるため、透明な電極が好ましく、ITO（錫ドープ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドープ酸化インジウム）、ZnO、SnO₂、In₂O₃、等が挙げられるが、好ましくはITO、IZOが好ましい。In₂O₃に対するSnO₂の混合比は、1～20wt%が好ましく、さらに好ましくは5～12wt%が好ましい。In₂O₃に対するZnOの混合比は、1～20wt%が好ましく、さらに好ましくは5～12wt%が好ましい。その他にSn、Ti、Pb等が酸化物の形で、酸化物換算にして1wt%以下含まれていてもよい。

【0036】ホール注入電極は、蒸着法等によっても形成できるが、スパッタ法により形成することが好ましい。ITO、IZO電極の形成にスパッタ法を用いる場合、好ましくはIn₂O₃にSnO₂やZnOをドープしたターゲットを用いる。スパッタ法によりITO透明電極を成膜した場合、蒸着により成膜したものよりも発光輝度の経時変化が少ない。スパッタ法としてはDCスパッタが好ましく、その投入電力としては、0.1～4W/cm²の範囲が好ましい。特にDCスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1～10W/cm²、特に0.2～5W/cm²の範囲が好ましい。また、成膜レートは2～100nm/min、特に5～50nm/minの範囲が好ましい。

【0037】スパッタガスとしては、特に制限するものではなく、Ar、He、Ne、Kr、Xe等の不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを用いればよい。このようなスパッタガスのスパッタ時における圧力としては、通常0.1～20Pa程度でよい。

【0038】ホール注入電極の厚さは、ホール注入を十分行える一定以上の厚さを有すれば良く、通常5～500nm、特に10～300nmの範囲が好ましい。

【0039】成膜される電子注入電極の構成材料としては、電子注入を効果的に行う低仕事関数の物質が好ましい。例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr、Cs、Er、Eu、Ga、Hf、Nd、Rb、Sc、Sm、Ta、Y、Yb等の金属元素単体、あるいは、BaO、BaS、CaO、HfC、LaB₆、MgO、MoC、NbC、PbS、SrO、TaC、ThC、ThO₂、ThS、TiC、TiN、UC、UN、UO₂、W₂C、Y₂O₃、ZrC、ZrN、ZrO₂等の化合物を用いると良い。また、安定性を向上させるためには、金属元素を含む2成分、3成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えばAl-Ca（Ca：5～20at%）、Al-In（In：1～10

at%）、Al-Li（Li：0.1～20at%未満）、Al-R（RはY、Scを含む希土類元素を表す）等のアルミニウム系合金やIn-Mg（Mg：50～80at%）等が好ましい。これらの中でも、特にAl単体やAl-Li（Li：0.4～6.5（ただし6.5を含まず）at%）または（Li：6.5～14at%）、Al-R（R：0.1～25、特に0.5～20at%）等のアルミニウム系合金が、圧縮応力が発生しにくく、好ましい。したがって、スパッタターゲットとしては、通常、このような電子注入電極構成金属、合金を用いる。これらの仕事関数は4.5eV以下であり、特に仕事関数が4.0eV以下の金属、合金が好ましい。

【0040】電子注入電極の成膜にスパッタ法を用いることにより、成膜された電子注入電極膜は、蒸着の場合と比較して、スパッタされる原子や原子団が比較的高い運動エネルギーを有するため、表面マイグレーション効果が働き、有機層界面での密着性が向上する。また、プレススパッタにより真空中で表面酸化物層を除去したり、逆スパッタにより有機層界面に吸着した水分や酸素を除去できるので、クリーンな電極-有機層界面や電極を形成でき、その結果、高品位で安定した有機EL素子が形成できる。ターゲットとしては、前記組成範囲の合金や、金属単独でも良く、これらに加えて添加成分のターゲットを用いても良い。さらに、蒸気圧の大きく異なる材料の混合物をターゲットとして用いても、生成する膜とターゲットとの組成のズレは少なく、蒸着法のように蒸気圧等による使用材料の制限もない。また、蒸着法と比較して、材料を長時間供給する必要がなく、膜厚や膜質の均一性に優れ、生産性の点で有利である。

【0041】スパッタ法により形成された電子注入電極は緻密な膜なので、粗な蒸着膜と比較して、膜中への水分の進入が非常に少なく、化学的安定性が高く、長寿命の有機EL素子が得られる。

【0042】スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1～5Paの範囲が好ましく、この範囲でスパッタガスの圧力を調節することにより、前記範囲のLi濃度のAl-Li合金を容易に得ることができる。また、成膜中にスパッタガスの圧力を前記範囲内で変化させることにより、上記Li濃度勾配を有する電子注入電極を容易に得ることができる。また、成膜ガス圧力と基板ターゲット間距離の積が20～65Pa・cmを満たす成膜条件にすることが好ましい。

【0043】スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスや、反応性スパッタではこれに加えてN₂、H₂、O₂、C₂H₄、NH₃等の反応性ガスが使用可能である。

【0044】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法等も可能であるが、成膜レートの制御が容易であり、有機EL素子構造体へのダメージを少なくするためにはDCスパッタ法を用いることが好ましい。D

Cスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1~10W/cm²、特に0.5~7W/cm²の範囲が好ましい。また、成膜レートは5~100nm/min、特に10~50nm/minの範囲が好ましい。

【0045】電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとするべく、1nm以上、好ましくは3nm以上とするべく。また、その上限値には特に制限はないが、通常、膜厚は3~500nm程度とするべく。

【0046】本発明の有機EL素子は、電子注入電極の上、つまり有機層と反対側に保護電極を設けてもよい。保護電極を設けることにより、電子注入電極が外気や水分等から保護され、構成薄膜の劣化が防止され、電子注入効率が安定し、素子寿命が飛躍的に向上する。また、この保護電極は、非常に低抵抗であり、電子注入電極の抵抗が高い場合には配線電極としての機能も有する。この保護電極は、Al、Alおよび遷移金属（ただしTiを除く）、Tiまたは窒化チタン（TiN）のいずれか1種または2種以上を含有し、これらを単独で用いた場合、それぞれ保護電極中に少なくとも、Al:90~100at%、Ti:90~100at%、TiN:90~100mol%程度含有されていることが好ましい。また、2種以上用いるときの混合比は任意であるが、AlとTiの混合では、Tiの含有量は10at%以下が好ましい。また、これらを単独で含有する層を積層してもよい。特にAl、Alおよび遷移金属は、後述の配線電極として用いた場合、良好な効果が得られ、TiNは耐腐食性が高く、封止膜としての効果が大きい。TiNは、その化学量論組成から10%程度偏倚していてもよい。さらに、Alおよび遷移金属の合金は、遷移金属、特にSc、Nb、Zr、Hf、Nd、Ta、Cu、Si、Cr、Mo、Mn、Ni、Pd、PtおよびW等を、好ましくはこれらの総計が10at%以下、さらに好ましくは5at%以下、特に好ましくは2at%以下含有していてもよい。遷移金属の含有量が少ないほど、配線材として機能させた場合の薄膜抵抗は下げられる。

【0047】保護電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとするべく、好ましくは50nm以上、さらに好ましくは100nm以上、特に好ましくは100~1000nmの範囲が好ましい。保護電極層が薄すぎると、本発明の効果が得られず、また、保護電極層の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、保護電極層が厚すぎると、保護電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が速くなってしまふ。なお、配線電極として機能させる場合の厚さは、電子注入電極の膜厚が薄いために膜抵抗が高く、これを補う場合には通常100~500nm程度、その他の配線電極として機能される場合には100~300nm程度である。

【0048】電子注入電極と保護電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常100~1000nm程度とするべく。

【0049】電極成膜後に、前記保護電極に加えて、SiO₂等の無機材料、テフロン、塩素を含むフッ化炭素重合体等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは50~1200nm程度とする。保護膜は、前記の反応性スパッタ法の他に、一般的なスパッタ法、蒸着法、PECVD法等により形成するべく。

【0050】そして、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために、素子上に封止板を配置する。封止板は、湿気等の侵入を防ぐために、前記の封止用接着材を用いて、ガラス板等の封止板を接着し密封する。ガラス板以外にも金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0051】次に、本発明のEL素子に設けられる有機物層について述べる。

【0052】発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。

【0053】ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものであり、電子注入輸送層は、陰電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0054】発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されないが、形成方法によっても異なるが、通常5~500nm程度、特に10~300nmとすることが好ましい。

【0055】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度または1/10~10倍程度とするべく。ホールまたは電子の各々の注入層と輸送層とを分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については、注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0056】本発明の有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の8-キノリ

ノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平8-12600号公報(特願平6-110569号)のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号公報(特願平6-114456号)のテトラアリーールエテン誘導体等を用いることができる。

【0057】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドーバントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01~10wt%、さらには0.1~5wt%であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0058】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に開示されているものを挙げることができる。

【0059】具体的には、まず、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス(ベンゾ(f)-8-キノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウム、5,7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン]等がある。

【0060】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(II I)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-

フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(II II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,5,6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(II II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(II I)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

【0061】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-

8-キノリノラト) アルミニウム(III) -μ-オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) -μ-オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) 等であってもよい。

【0062】このほかのホスト物質としては、特開平8-12600号公報(特願平6-110569号)に記載のフェニルアントラセン誘導体や特開平8-12969号公報(特願平6-114456号)に記載のテトラアリアルエテン誘導体なども好ましい。

【0063】発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト) アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0064】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらに、この混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~20wt%、さらには0.1~15wt%とすることが好ましい。

【0065】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0066】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送層用の化合物および電子注入輸送層用の化合物の中から選択すればよい。なかでも、ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチルバミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0067】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト) アルミニウム(A1q3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリアルエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0068】ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチルバミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を

用いるのが好ましい。

【0069】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送機能を有する化合物の重量比が、1/99~99/1、さらに好ましくは10/90~90/10、特に好ましくは20/80~80/20程度となるようにすることが好ましい。

【0070】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特に5~50nmとすることが好ましい。

【0071】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0072】また、ホール注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリアルベンジシン化合物(トリアリアルジアミンないしトリフェニルジアミン:TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフエン等である。これらの化合物は2種以上を併用してもよく、併用するときは別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0073】ホール注入輸送層をホール注入層とホール輸送層とに分けて設ける場合は、ホール注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、ホール注入電極(ITO等)側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。また、陽電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、ホール注入輸送層を2層以上設けるときの同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1~10nm程度の薄い膜も均一かつピンホールフリーとすることができるため、ホー

ル注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。ホール注入輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着することにより形成することができる。

【0074】また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ビリジン誘導体、ビリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成は、発光層と同様に、蒸着等によればよい。

【0075】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて積層する場合には、電子注入輸送層用の化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いることができる。このとき、電子注入電極側から電子親和力の値の大きい化合物の順に積層することが好ましい。このような積層順については、電子注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。

【0076】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0077】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0078】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0079】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0080】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0081】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物(サブフタロ等も含む)・ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系

化合物等を用いればよい。

【0082】バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィ・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、ITO、IZOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0083】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0084】ホール注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.2μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.2μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0085】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10⁻⁴Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防ぐため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの成長・発生を抑えたりすることができる。

【0086】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0087】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2~20V程度とされる。

【0088】

【実施例】次に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

【0089】＜実施例1＞以下のようにして単純マトリクス発光素子を作製した。

【0090】コーニング社製7059ガラス基板上に、ITO透明電極(ホール注入電極)を膜厚85nmで64×256ドットの画素(一画素当たり280×280μm)を構成するよう成膜、パターンニングした。そして、ホール注入電極が形成された基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。次いで、表面をUV/O₃洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10⁻⁴Pa以下まで減圧した。そして、4,4',4''-トリリス(-N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTD

17

ATA)を蒸着速度0.2nm/sec.で40nmの厚さに蒸着し、ホール注入層とした。次に、N,N'-ジフェニル-N,N'-m-トリル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル(以下、TPD)を蒸着速度0.2nm/sec.で35nmの厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。次に、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下、Alq3)を蒸着速度0.2nm/sec.で50nmの厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。次いで、MgAgを蒸着速度比Mg:Ag=1:10で200nmの厚さに共蒸着(2元蒸着)し、電子注入電極とした。そして、Alターゲットを用いたDCスパッタ法により、Al保護電極を200nmの厚さに成膜した。

【0091】この有機EL構造体が積層された基板を、N₂ガスを流通させたグローブボックスに移した。そして、乾燥剤としてSrH₂粒子をネットに入れて配置、固定し、ガラス基板上に、紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤(スリーボンド製30Y296D)を未硬化の状態で100mq塗布した。そして、封止板として100μm程度の気密空間を設けるように加工された別のコーニング社製7059ガラスを重ねて、基板同士を摺り合わせながら3kg/cm²の圧力で加圧し、ガラス基板と封止板間に接着剤の薄層を形成した。このとき、接着剤中には7μmのスペーサーを1wt%分散させ、接着剤の膜厚が7μmとなるようにした。そして、UV光を照射し、接着剤を硬化させて有機EL表示装置を得た。乾燥剤の量は、気密ケース内の空間1mm³当たり0.01mq/mm³とした。

【0092】得られた有機EL表示装置に、大気雰囲気中で直流電圧を印加し、10mA/cm²の定電流密度で、温度60℃、湿度95%RHの加速条件下で1000時間連続駆動させ、非発光面積の拡大を測定した。この有機EL表示装置は、1000時間駆動後の非発光面積率*

18

*は10%以内であった。非発光面積率は、(非発光面積)/(画素の面積)×100(%)として計算した。【0093】<実施例2>乾燥剤としてSrH₂とCaH₂を併用した他は実施例1と同様にして有機EL表示装置を得、実施例1と同様にして評価した。この有機EL表示装置も、1000時間駆動後の非発光面積率は10%以内であった。なお、このときのSrH₂:CaH₂は、重量比でほぼ1:1とした。

【0094】<比較例1>乾燥剤としてCaH₂の代わりに同量のBaOを用いた他は実施例1と同様にして有機EL表示装置を得、実施例1と同様にして評価した。この有機EL表示装置は、1000時間駆動後の非発光面積率は30%以上になり、表示装置として機能しなくなった。

【0095】本発明の有機EL表示装置は、乾燥剤にBaOを用いた比較例の有機EL表示装置よりも非発光面積の拡大は小さく、表示装置の寿命が長い。

【0096】

【発明の効果】以上のように、本発明により、容易に製造でき、水分等の影響を極力排除し、経時劣化が少なく、初期性能を長期間維持できる長寿命の有機EL表示装置を提供できる。

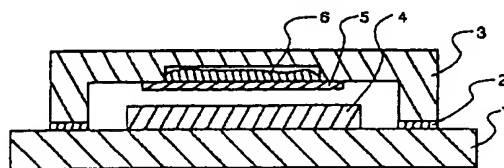
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL表示装置の基本構成を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- | | |
|---|---------|
| 1 | 基板 |
| 2 | 封止接着剤 |
| 3 | 封止板 |
| 4 | 有機EL構造体 |
| 5 | フィルムシート |
| 6 | 乾燥剤 |

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 広行
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72)発明者 川島 真祐紀
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(11)

特開2000-357587

(72)発明者 早川 敏雄

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ

ーディーケイ株式会社内

F ターム(参考) 3K007 AB00 AB13 AB18 BB01 BB04

BB05 BB06 CA01 CA02 CA05

CB01 DA00 DB03 EB00 FA01

FA02

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-357587

(43)Date of publication of application : 26.12.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
H05B 33/04

(21)Application number : 11-255610

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 09.09.1999

(72)Inventor : EBISAWA AKIRA
ONIZUKA OSAMU
ENDO HIROYUKI
KAWASHIMA MASAYUKI
HAYAKAWA TOSHIO

(30)Priority

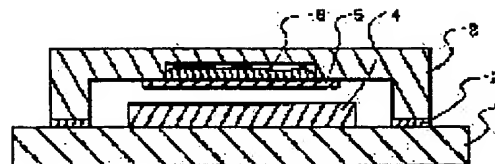
Priority number : 99 330059 Priority date : 11.06.1999 Priority country : US

(54) ORGANIC EL DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an EL display device with easy manufacture, eliminating the influence of moisture or the like to the utmost, less deterioration with the lapse of time, and capable of keeping the initial performance for a long time by arranging strontium hydride or calcium hydride and strontium hydride as a drying agent within an airtight case in a non-contact state with an organic EL structure.

SOLUTION: This organic EL display device has a sealing plate 3 arranged on an organic EL structure 4 stacked on a board 1 with a specified gap kept; a spacer arranged in a connecting part of the sealing plate 3 to the board 1 at a specified distance between the sealing plate 3 and the board 1; and a sealing adhesive 2 for fixing the sealing plate 3 and sealing the organic EL structure. A drying agent 6 of SrH_2 or CaH_2 is arranged within the sealed space in a non-contact state with the organic EL structure 4, and inert gas such as Ar, He, or N_2 is sealed as sealing gas. The drying agent 6 may be arranged in a recess installed in the sealing plate 3, and may be fixed with a gas or water vapor permeable film sheet 5 or the like.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3411864

[Date of registration] 20.03.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⌘ [Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

⌘ [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

IPQ and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic electroluminescence display with which the organic electroluminescence structure which has a hole impregnation electrode, an electron injection electrode, and one or more sorts of organic layers prepared in inter-electrode [these] is contained by the airtight case, and hydrogenation strontium or calcium hydride, and hydrogenation strontium are arranged as a desiccating agent in the non-contact condition in said airtight case at said organic electroluminescence structure.

[Claim 2] The organic electroluminescence display of claim 1 which has the adhesives for the closures with which said airtight case sticks the substrate with which the laminating of said organic electroluminescence structure is carried out, the closure plate which prepared the predetermined opening on said organic electroluminescence structure, and has been arranged, and said closure plate to said substrate.

[Translation done.]

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the drying agent arranged in closure space, in order to protect the organic electroluminescence structure by which the laminating was further carried out to the detail on the substrate about the organic electroluminescence display which used the organic compound.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the organic EL device is studied briskly. This uses hole transportation ingredients, such as triphenyl diamine (TPD), as a thin film by vacuum evaporation on a hole impregnation electrode. With the component which has the basic configuration which carried out the laminating and formed the metal electrode with still smaller work functions, such as Mg, (electron injection electrode) on it by making fluorescent materials, such as an aluminum quinolinol complex (Alq3), into a luminous layer it is observed by several 100 to several 10,000 cd/m2 and very high brightness being obtained on the electrical potential difference before and behind 10V.

[0003] By the way, an organic EL device has the problem of being very weak in moisture. Exfoliation arises between a luminous layer and an electrode layer, or a component deteriorates, the nonluminescent field called a dark spot will be generated, or luminescence area will contract, and it will become impossible to maintain luminescence of predetermined grace under the effect of moisture.

[0004] As an approach for solving this problem, adhesion immobilization of the airtight case and closure layer which covers an organic electroluminescence laminating structure part is carried out on a substrate, and the exterior and the technique to intercept are known as indicated by JP.5-36475.A, the 5-89959 official report, the 7-169567 official report, etc.

[0005] However, even if it prepares such a closure layer etc., too, under the effect of the moisture which invades from the outside in connection with the drive passage of time, luminescence brightness will decrease, a dark spot will arise, or this will be expanded, luminescence area will contract, and a component will deteriorate, as a result poor luminescence will get worse, and it will become use impossible.

[0006] Moreover, the organic electroluminescence structure is contained in an airtight case, and arranging a drying agent in this case is proposed. For example, diphosphorus pentoxide (P2O5) is indicated by JP.3-261091.A as a drying agent. However, moisture will be absorbed, it will dissolve in the water (deliquescence), and P2O5 will become a phosphoric acid, and they will have a bad influence on the organic electroluminescence structure. Moreover, the enclosure approach of P2O5 is restricted remarkably and is not practical.

[0007] A zeolite, an activated alumina, silica gel, and a calcium oxide are mentioned to the impalpable powder solid-state dehydrating agent and the concrete target at JP.6-176867.A. However, since the drying agent which physisorbs moisture like a zeolite emits the moisture to which it stuck with the heat at the time of an organic EL device emitting light, sufficient life is not acquired.

[0008] On the other hand, the alkali-metal oxide, the alkaline-earth-metal oxide, the sulfate, and the metal halogenide are mentioned to the compound and concrete target which maintain a solid state even if it absorbs moisture to JP.9-148066.A, while adsorbing moisture chemically as a drying agent. Since these compounds chemisorb moisture, re-emission of moisture does not take place but the life of a component becomes long. However, as a life of a component, it is still inadequate.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention can be manufactured easily and the effect of moisture etc. is eliminated as much as possible, and there is little degradation with the passage of time, and it is offering the long lasting organic electroluminescence display which can maintain the initial engine performance for a long period of time.

[0010]

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/04/24

JP.2000-357587.A [DETAILED DESCRIPTION]

3/10 ページ

putting SrH2 and CaH2 into the bag and container which have permeability which is not limited, for example, fixes SrH2 and CaH2 in an airtight case as a Plastic solid, such as an approach and porosity Teflon, and fixing in a case, the approach of preparing a hollow and a partition in a substrate or a closure plate, and arranging SrH2 and CaH2 there, etc. Moreover, you may arrange as a thin film thru/or a thick film in an airtight case by screen-stencil, a reactant spatter, etc. Under the present circumstances, ineinbraneous thickness is 0.1-100 micrometers. Extent is desirable.

[0021] Next, the organic EL device which constitutes the organic electroluminescence display of this invention is explained. The organic EL device of this invention For example, the closure plate 3 arranged so that the laminating of the organic electroluminescence structure 4 may be carried out on the substrate 1 and it may have a predetermined opening on this organic electroluminescence structure 4, as shown in drawing 1. It is arranged at the connection of this closure plate 3 and substrate 1, and has the spacer which maintains the closure plate 3 in a predetermined distance from a substrate, and the adhesives 2 for the closures for fixing a closure plate and sealing the organic electroluminescence structure (the spacer is still more nearly usually mixed in adhesives).

And in the closed space, the drying agent 6 of SrH2, or this and CaH2 is arranged in the non-contact condition at the organic electroluminescence structure, and closure gas is enclosed. This drying agent 6 may be fixed similarly, without establishing a crevice in the closure plate 3, arranging in it, fixing by gas and the film sheet 5 grade which has steam permeability, and preparing a crevice like the example of illustration. Moreover, as long as a drying agent is fixable to the interior of closure space similarly, what kind of approach may be used.

[0022] As for the closure gas within an airtight case, the inert gas of Ar, helium, and N2 grade is used. However, N2 is desirable when using SrH2 and CaH2 for a drying agent.

[0023] As for especially the moisture content of this closure gas, it is desirable that it is 1 ppm or less 100 ppm or less 100 ppm or less. Although there is especially no lower limit in this moisture content, it is usually about 0.1 ppm. By using such closure gas, degradation by the chemical reaction of the hole impregnation electrode of the organic electroluminescence structure, an organic layer, electron injection electrodes, these interfaces, moisture, etc., etc. is controlled, and the initial engine performance can maintain for a long period of time.

[0024] As an ingredient of a closure plate, although the transparency thru/or translucent ingredient of glass, a quartz, resin, etc., etc. is mentioned, glass is more preferably desirable. As such glass material, the thing of glass presentations, such as soda lime glass, lead alkali glass, borosilicate glass, aluminosilicate glass, and silica glass, is desirable. Moreover, as for a closure plate, it is desirable that it is plate-like, a closure plate — digging — being crowded — etc. — although it may prepare and a drying agent may be arranged there, since it becomes a cost rise, as for digging and preparing ****, it is desirable to use cheap monotonous glass. As the plate manufacturing approach, the roll-out method, the downloading method, the fusion method, a float glass process, etc. are desirable. As a surface-preparation method of glass material, polish processing processing, SiO2 barrier coat processing, etc. are desirable. Also in these, glass material without surface treatment can use it cheaply with the soda lime glass by which plate manufacturing was carried out with the float glass process, and it is desirable. As a closure plate, a metal plate, a plastic sheet, etc. can also be used besides a glass plate.

[0025] Especially as a means to adjust the height of a closure plate, although not restricted, it is desirable to use a spacer. By using a spacer, desired height can be obtained cheaply and easily. As an ingredient of a spacer, a resin bead, a silica bead, a glass bead, glass fiber, etc. are mentioned, and a glass bead etc. is especially desirable. Moreover, as the thickness, it is usually 1-500 micrometers preferably. It is 1-200 micrometers more preferably. It is 1-20 micrometers especially. Or 100-200 micrometers An extent thing is desirable.

[0026] In addition, when a crevice is formed in a closure plate, even if it uses it, it is not necessary to use a spacer. As desirable magnitude in the case of using it, although it is good in said range, it is 1-20 micrometers especially. The range is desirable, although the coverage of adhesives changes with magnitude of the spacer to be used etc. — usually — 1 — 100 mg/cm2 — more — desirable — 1 — 10 mg/cm2 Extent is desirable.

[0027] As for a spacer, using with the adhesives for the closures is desirable. By using with the adhesives for the closures, immobilization of a spacer and the closure can be performed to coincidence. Although a spacer is usually the granular object to which particle size was equal, as long as especially the configuration is not limited and there is no trouble in the function as a spacer, it may be various configurations. In addition, the adhesives itself may serve as a spacer or a spacer may be formed in a closure plate and one.

[0028] As adhesives, cation hardening type ultraviolet curing mold epoxy resin adhesive is used preferably, 140 degrees C or less of glass transition temperature of the class component of an organic electroluminescence laminating structure part are about 80-100 degrees C especially. Therefore, since the curing temperature is about 140-180 degrees C when the adhesives of the usual heat-curing mold are used, the organic electroluminescence structure will soften in the case of hardening of adhesives, and degradation of a property

[0011] (1) The organic electroluminescence display with which the organic electroluminescence structure which has a hole impregnation electrode, an electron injection electrode, and one or more sorts of organic layers prepared in inter-electrode [these] is contained by the airtight case, and hydrogenation strontium or calcium hydride, and hydrogenation strontium are arranged as a desiccating agent in the non-contact condition in said airtight case at said organic electroluminescence structure.

(2) The organic electroluminescence display of the above (1) which has the adhesives for the closures with which said airtight case sticks the substrate with which the laminating of said organic electroluminescence structure is carried out, the closure plate which prepared the predetermined opening on said organic electroluminescence structure, and has been arranged, and said closure plate to said substrate.

[0012]

[Function] The organic electroluminescence structure in which the organic EL device which constitutes the organic electroluminescence display of this invention has a hole impregnation electrode, an electron injection electrode, and one or more sorts of organic layers prepared in inter-electrode [these] is contained by the airtight case, and hydrogenation strontium, or calcium hydride and hydrogenation strontium are arranged as a desiccating agent in the non-contact condition in said airtight case at said organic electroluminescence structure. Thus, since the invading moisture can be removed and the moisture concentration within an airtight case can be lowered after closing especially by arranging hydrogenation strontium, calcium hydride, and hydrogenation strontium as a desiccating agent in an airtight case, the life of a display becomes long by leaps and bounds.

[0013] Hydrogenation strontium and calcium hydride remove moisture according to the following reaction formula.

$\text{SrH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sr}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2$ $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2$ [0014] Since the compound (hydroxide) after reacting with water exists in stability, re-emission of the moisture removed once does not take place. And since hydrogen occurs with moisture removal and the inside of an airtight case serves as reducing atmosphere by using hydrogenation strontium and calcium hydride for a drying agent, degradation of an electrode, especially an electron injection electrode is prevented, and the life of a display is prolonged further. Therefore, it is longer lasting than the case where the compound of JP.9-148066.A is used. Moreover, since hydrogen carries out equinolar generating according to the above-mentioned formula at the time of steam adsorption, change of the internal pressure within an airtight case is very small, or there is, and it is desirable also when maintaining sealing performance. [no] The compound of JP.9-148066.A is disadvantageous also at this point.

[0015] And since a solid state is maintained even if it absorbs moisture, if it arranges in the organic electroluminescence structure and the non-contact condition, it cannot have a bad influence on a display, and can enclose easily in an airtight case.

[0016]

[Embodiment of the Invention] The organic electroluminescence structure in which the organic EL device which constitutes the organic electroluminescence display of this invention has a hole impregnation electrode, an electron injection electrode, and one or more sorts of organic layers prepared in inter-electrode [these] is contained by the airtight case, and hydrogenation strontium, or calcium hydride and hydrogenation strontium are arranged in the non-contact condition in this airtight case at the organic electroluminescence structure. The original presentation of the hydrogenation strontium (SrH2) of a desiccating agent and calcium hydride (CaH2) may be somewhat deflected from stoichiometric composition. As these do not contact the moisture in atmospheric air as much as possible, they are enclosed in a case.

[0017] The same effectiveness is acquired even if it uses CaH2 together with SrH2 independence or this to a drying agent. Moreover, although use of ALiH4 is also considered, since reactant high ALiH4 may have to use Ar for the closure gas within an airtight case, it is more desirable [CaH2 which can use N2].

[0018] As for SrH2 or this, and CaH2, it is desirable to arrange about 0.0001-0.5mg per three 1mm of space within an airtight case in an airtight case. If there are less CaH2 and SrH2 to arrange than this, removal of moisture fully becomes impossible. Moisture is removed, the life of a display is prolonged so that there are much CaH2 and SrH2, but if the organic electroluminescence structure is contacted, a bad influence will arise conversely. Usually, the upper limit of the amount which can be arranged is about [1mg /mm] three. Even when using CaH2 and SrH2 together, it is desirable that the total quantity is within the limits of the above.

[0019] Using SrH2 and CaH2 as a particle, the mean particle diameter in that case is 0.01-10 micrometers. Extent is desirable. If particle size is larger than this, since surface area will decrease, absorptivity falls. If smaller than this, storage and handling will become difficult, with absorptivity maintained.

[0020] In order to avoid a bad influence in an airtight case, SrH2 and CaH2 are arranged so that the organic electroluminescence structure may not be contacted. Especially a configuration method has the approach of

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/04/24

JP.2000-357587.A [DETAILED DESCRIPTION]

4/10 ページ

electroluminescence structure is not produced. However, since the ultraviolet curing mold adhesives used for a current general one are acrylic, the acrylic monomer in a component volatilizes in the case of hardening, and it will have a bad influence on each component of the above-mentioned organic electroluminescence structure, and will degrade the property. Then, in this invention, there are no above problems or it is desirable to use the ultraviolet curing mold epoxy resin adhesive of the above-mentioned cation hardening type which are very few adhesives.

[0029] In addition, although marketed as ultraviolet curing mold epoxy resin adhesive, the epoxy resin adhesive of an ultraviolet-rays heat hardening concomitant use mold may be contained in inside. In this case, since it has mixed or denaturalized in many cases and neither the problem of volatilization of the acrylic monomer of the aforementioned acrylic resin nor the problem of the curing temperature of a heat-curing mold epoxy resin is solved, acrylic radical hardening type resin and a heat hardening type epoxy resin are not desirable as adhesives used for the organic EL device of this invention.

[0030] The Lewis acid generated by optical exposure including the Lewis acid salt mold-curing agent which emits a Lewis acid catalyst in the photolysis by the optical exposure of ultraviolet rays etc. as a main curing agent serves as a catalyst, and the epoxy resin which is a principal component carries out the polymerization of the cation hardening type ultraviolet curing mold epoxy resin adhesive according to the reaction mechanism of a cationic polymerization mold, and it is the adhesives of the type to harden.

[0031] As an epoxy resin which is the principal component of the above-mentioned adhesives, epoxidation olefine resin, cycloaliphatic epoxy resin, a novolak epoxy resin, etc. are mentioned. Moreover, as the above-mentioned curing agent, the Lewis acid salt of aromatic series diazonium, the Lewis acid salt of diaryl iodonium, the Lewis acid salt of triaryl sulfonium, the Lewis acid salt of a triaryl selenium, etc. are mentioned.

[0032] Although especially the height of the organic EL device structure formed is not restricted, its range of 300-800nm is usually especially desirable 100-1000nm. Moreover, as a distance from the organic EL device structure membrane formation side of a substrate to the lower limit side of a closure plate, it is 200 micrometers preferably. It is 80-150 micrometers especially hereafter. The range of extent is desirable.

[0033] Since an organic EL device is very weak for moisture, as for adhesion immobilization of a closure plate, and enclosure of the closure matter, it is desirable to be carried out under inert gas ambient atmospheres, such as desiccation N2, and Ar, helium. Since CaH2 and SrH2 of a drying agent need to react with water, in order to reduce the moisture content in closure space, it is desirable to use what was fully dried. It is desirable to carry out in an in-process, without exposing even the laminating of the organic electroluminescence structure, arrangement of a drying agent, and the closure to an outside system.

[0034] Next, the organic electroluminescence structure which constitutes the organic EL device of this invention is explained. The organic electroluminescence structure of this invention has one or more sorts of organic layers prepared on the substrate a hole impregnation electrode, electron injection electrodes, and inter-electrode [these]. An organic layer has at least one-layer hole transportation layer and a luminous layer, respectively, on it, has an electron injection electrode and may prepare a protection electrode as the maximum upper layer further. In addition, there may not be a hole transportation layer. An electron injection electrode consists of the small metal, compound, or alloys of the work function preferably formed by the spatter, such as vacuum evaporation and a spatter.

[0035] Since it is the structure which usually takes out the light which emitted light from the substrate side as a hole impregnation electrode — a transparent electrode — desirable — ITO (tin doped indium oxide), IZO (zinc doped indium oxide), ZnO, SnO2, and In 2O3 etc. — ITO and IZO are preferably desirable although mentioned. In 2O3 Receiving SnO2 1 - 20wt% is [5 - 12wt% of] desirable still more desirable, and a mixing ratio is desirable. In 2O3 1 - 20wt% is [5 - 12wt% of] desirable still more desirable, and the mixing ratio of receiving ZnO is desirable. In addition, Sn, Ti, Pb, etc. — the form of an oxide — oxide conversion — carrying out — less than [1wt%] — it may be contained.

[0036] Although a hole impregnation electrode can be formed with vacuum deposition etc., forming by the spatter is desirable. When using a spatter for formation of ITO and an IZO electrode, it is in 2O3 preferably. SnO2 The target which doped ZnO is used. When an ITO transparent electrode is formed by the spatter, there is less aging of luminescence brightness than what formed membranes by vacuum evaporation. As a spatter, DC spatter is desirable and it is 0.1 - 4 W/cm2 as the injection power. The range is desirable. Especially as power of DC sputtering system, the range of 0.1 - 10 W/cm2, especially 0.2 - 5 W/cm2 is preferably desirable. Moreover, a membrane formation rate is 2 - 100 nm/min, especially 5 - 50 nm/min. The range is desirable.

[0037] What is necessary is not to restrict and just to use inert gas, such as Ar, helium, Ne, Kr, and Xe, or these mixed gas especially as sputtering gas. As a pressure at the time of the spatter of such sputtering gas, it is usually good at about 0.1-20Pa.

[0038] The thickness of a hole impregnation electrode usually has [that what is necessary is just to have the

10-300nm 5-500nm.

[0039] As a component of the electron injection electrode formed, the inatter of a low work function which performs electron injection effectively is desirable. For example, K, Li, Na, Mg, La, Ce, calcium, Sr, Ba, aluminum. Metallic element simple substances, such as Ag, In, Sn, Zn, Zr, Cs, Er, Eu, Ga, Hf, Nd, Rb, Sc, Sm, Ta, Y, and Yb. Or it is good to use the compound of BaO, BaS, CaO, HfC, LaB₆, MgO, MoC, NbC, PbS, SiO₂, TaC, ThC, ThO₂, TiS, TiC, TiN, UC, UN, UO₂, W₂C, Y₂O₃, ZrC and ZrO₂ grade. Moreover, in order to raise stability, it is desirable to use the alloy system containing a metallic element of two components and three components. As an alloy system, aluminum system alloys, In-Mg (Mg50 - 80at%), etc., such as aluminum-calcium (calcium:5 - 20at%), aluminum-In (In:1 - 10at%), aluminum-Li (less than [Li:0.1-20at%]), and aluminum-R [R expresses the rare earth elements containing Y and Sc], are desirable, for example. Also in these, it is hard to generate compressive stress and aluminum system alloys, such as aluminum simple substance, and aluminum-Li (Li:0.4 - 6.5)(however, 6.5 is not included) at%) or (Li:6.5 - 14at%) aluminum-R (R: 0.1-25, especially 0.5 - 20at%), are especially desirable. Therefore, as a spatter target, such an electron injection electrode configuration metal and an alloy are usually used. These work functions are 4.5eV or less, and a metal 4.0eV or less and its alloy are [especially a work function] desirable.

[0040] Since the electron injection electrode layer formed by using a spatter for membrane formation of an electron injection electrode has kinetic energy with comparatively high atom and atomic group by which a spatter is carried out as compared with the case of vacuum evaporation, the surface migration effectiveness works and its adhesion in an organic layer interface improves. Moreover, since a pre spatter can remove a surface oxide layer in a vacuum or the moisture and oxygen which stuck to the organic layer interface by the reverse spatter can be removed, a clean electrode-organic layer interface and a clean electrode can be formed, consequently the highly defined and stabilized organic EL device can be formed. As a target, the alloy and the metal independent of said presentation range are sufficient, and, in addition to these, the target of an addition component may be used. Furthermore, even if it uses as a target the mixture of an ingredient which vapor pressure is large and is different, there is little gap of a presentation with the film and target to generate, and it does not have a limit of the material of construction by vapor pressure etc. like vacuum deposition, either. Moreover, it is not necessary to carry out long duration supply of the ingredient, excels in the homogeneity of thickness or membranous quality as compared with vacuum deposition, and is advantageous in respect of productivity.

[0041] Since the electron injection electrode formed of the spatter is the precise film, as compared with the *** vacuum evaporation film, there is very little penetration of the moisture to the inside of the film, chemical stability is high, and a long lasting organic EL device is obtained.

[0042] The pressure of the sputtering gas at the time of a spatter has the desirable range of 0.1-5Pa, and the Al/Li alloy of Li concentration of said range can be easily obtained by adjusting the pressure of sputtering gas in this range. Moreover, the electron injection electrode which has the above-mentioned Li concentration gradient can be easily obtained by being said within the limits and changing the pressure of sputtering gas during membrane formation. Moreover, it is desirable to make it the membrane formation conditions with which the product of membrane formation gas pressure and the distance between substrate targets fits 20 - 65 Pa-cm.

[0043] In addition to this by the inert gas used for the usual sputtering system, and the reactant spatter, the reactant gas of sputtering gas of N₂, H₂, O₂, C₂H₄, and NH₃ grade is usable.

[0044] Although the RF spatter using RF power source as a spatter etc. is possible, control of a membrane formation rate is easy, and in order to lessen the damage to the organic EL device structure, it is desirable to use DC spatter. As power of DC sputtering system, the range of 0.1 - 10 W/cm², especially 0.5 - 7 W/cm² is preferably desirable. Moreover, a membrane formation rate is 5 - 100 nm/min, especially 10 - 50 nm/min. The range is desirable.

[0045] What is necessary is just to set preferably 1nm or more of thickness of an electron injection electrode thin film to 3nm or more that what is necessary is just to consider as the thickness more than [which can perform electron injection enough] fixed. Moreover, although there is especially no limit in the upper limit, thickness is just usually about 3-500nm.

[0046] The organic EL device of this invention may prepare a protection electrode in an electron injection electrode top, i.e., an organic layer and the opposite side. By preparing a protection electrode, an electron injection electrode is protected from the open air, moisture, etc., degradation of a configuration thin film is prevented, electron injection effectiveness is stabilized, and a component life improves by leaps and bounds. Moreover, this protection electrode is very low resistance, and when resistance of an electron injection electrode is high, it also has a function as a wiring electrode. When this protection electrode contains any one sort of aluminum, aluminum and transition metals (however, Ti is removed), Ti, or the titanium nitride (TiN), or

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/04/24

aluminum:90 - 100at% and Ti:90 - 100at% and that TiN:90-100 mol% extent content is carried out at least.

Moreover, although the mixing ratio when using two or more sorts is arbitrary, as for the content of Ti, in mixing of aluminum and Ti, less than [10at%] is desirable. Moreover, the laminating of the layer which contains these independently may be carried out. When especially aluminum, aluminum, and transition metals are used as the below-mentioned wiring electrode, good effectiveness is acquired, corrosion resistance of TiN is high and its effectiveness as closure film is large. TiN may be deflected from the stoichiometric composition about 10%. Furthermore, the alloy of aluminum and transition metals - transition metals, especially Sc, Nb, Zr, Hf, Nd, Ta, Cu, Si, Cr, Mo, Mn, nickel, Pd, Pt, W, etc. - desirable - these grand totals - less than [10at%] - further - desirable - less than [5at%] - especially - desirable - less than [2at%] - you may contain. The thin film resistor at the time of making it function as wiring material is lowered, so that there are few contents of transition metals.

[0047] The range of 100-1000nm is especially preferably desirable [thickness / that what is necessary is just to consider as the thickness more than fixed], in order that the thickness of a protection electrode may secure electron injection effectiveness and may prevent penetration of moisture, oxygen, or an organic solvent. 100nm or more still more preferably 50nm or more preferably. When a protection electrode layer is too thin, the effectiveness of this invention is not acquired, and the step coverage nature of a protection electrode layer becomes low, and connection with a terminal electrode becomes less enough. On the other hand, if a protection electrode layer is too thick, since the stress of a protection electrode layer will become large, the growth rate of a dark spot will become quick. In addition, the thickness in the case of making it function as a wiring electrode is usually 100-500nm, when membrane resistance is high and compensates this, since the thickness of an electron injection electrode is thin. When functioning as extent and other wiring electrodes, it is about 100-300nm.

[0048] What is necessary is just to usually set it to about 100-1000nm as thickness of the whole which combined the electron injection electrode and the protection electrode, although there is especially no limit.

[0049] after electrode membrane formation - said protection electrode - in addition, SiO₂ etc. - the protective coat using organic materials, such as a carbon fluoride polymer containing an inorganic material, Teflon, and chlorine, etc. may be formed. A protective coat may be transparent, or may be opaque, and thickness of a protective coat is set to about 50-1200nm, the spatter besides the aforementioned reactant spatter with a common protective coat, vacuum deposition, and PECVD - what is necessary is just to form by law etc.

[0050] And in order to prevent the organic layer of a component, and oxidation of an electrode, a closure plate is arranged on a component. In order to prevent invasion of moisture etc., the aforementioned binder for the closures is used for a closure plate, and it pastes up and seals closure plates, such as a glass plate. A metal plate, a plastic sheet, etc. can also be used besides a glass plate.

[0051] Next, the organic layer prepared in the EL element of this invention is described.

[0052] A luminous layer has a hole (electron hole) and electronic impregnation functions, those transportation functions, and the function to make the recombination of a hole and an electron generate an exciton. It is desirable to use a neutral compound for a luminous layer comparatively electronically.

[0053] A hole impregnation transportation layer has the function which bars the function which makes easy impregnation of the hole from a hole impregnation electrode, the function to convey a hole to stability, and an electron, and an electron injection transportation layer has the function which bars the function which makes impregnation of the electron from a cathode easy, the function convey an electron to stability, and a hole. These layers increase - Make the hole and electron which are poured into a luminous layer shut up, make a recombination field optimize, and improve luminous efficiency.

[0054] Although are not restricted, and the thickness of a luminous layer, the thickness of a hole impregnation transportation layer, and especially the thickness of an electron injection transportation layer change also with formation approaches, it is usually desirable to be especially referred to as 10-300nm about 5-500nm.

[0055] What is necessary is just to make them into comparable as the thickness of a luminous layer or 1 / about 10 to 10 times, although the thickness of a hole impregnation transportation layer and the thickness of an electron injection transportation layer are based on the design of recombination / luminescence field. When dividing a hole, or an electronic impregnation layer and an electronic transportation layer, as for 1nm or more and a transportation layer, it is [an impregnation layer] desirable to be referred to as 1nm or more. The upper limit of the thickness of the impregnation layer at this time and a transportation layer is usually about 500nm in an impregnation layer in about 500nm and a transportation layer. About such thickness, it is also the same as when preparing two layers of impregnation transportation layers.

[0056] The luminous layer of the organic EL device of this invention is made to contain the fluorescence matter which is the compound which has a luminescence function. At least one sort chosen from compounds, such as a compound which is indicated by JP.63-264692A, for example, Quinacridone, rubrene, and styryl system coloring

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/04/24

JP.2000-357587.A [DETAILED DESCRIPTION]

7/10 ページ

matter, as such fluorescence matter, for example is mentioned. moreover, quinoline derivatives, such as metal complex coloring matter which makes a ligand eight quinolinos, such as tris (8-quinolinolato) aluminum, or the derivative of those, a tetra-phenyl butadiene, an anthracene, perylene, coronene, and 12-phthaloperylene - non, a derivative etc. is mentioned. Furthermore, the phenyl anthracene derivative of JP.8-12600A (Japanese Patent Application No. No. 110569 [six to]), the tetra-aryl ethene derivative of JP.8-12969A (Japanese Patent Application No. No. 114456 [six to]), etc. can be used.

[0057] Moreover, it is desirable to use it combining the host substance which can emit light by itself, and the use as a dopant is desirable, the content of the compound in the luminous layer in such a case - 0.01 - 10wt% and further 0.1 - 5wt% it is - things are desirable. The luminescence wavelength property of a host substance can be changed by using it combining a host substance, and while luminescence which shifted to long wavelength is attained, the luminous efficiency and stability of a component improve.

[0058] As a host substance, a quinolinolato complex is desirable and the aluminum complex which makes an eight quinolinol or its derivative a ligand further is desirable. As such an aluminum complex, what is indicated by JP.63-264692A, JP.3-255190A, JP.5-70733A, JP.5-258859A, JP.6-215874A, etc. can be mentioned.

[0059] First specifically Tris (8-quinolinolato) aluminum, bis(8-quinolinolato) magnesium, Bis(Benzof-8-quinolinolato) zinc, bis(2-methyl-8-quinolinolato) aluminum oxide, A tris (8-quinolinolato) indium, tris (5-methyl-8-quinolinolato) aluminum, 8-quinolinolato lithium, a tris (5-chloro-8-quinolinolato) gallium, There are bis(5-chloro-8-quinolinolato) calcium, 5, 7-dichloro-8-quinolinolato aluminum, tris (5, 7-dibromo-8-hydroxy quinolinolato) aluminum, Pori (zinc (II)-bis(8-hydroxy-5-kino RINIRU) methane), etc.

[0060] You may be the aluminum complex which has other ligands besides an eight quinolinol or its derivative. Moreover, as such a thing Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (phenolato) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (alt-KUREZORATO) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (META-KUREZORATO) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (Para-KUREZORATO) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (ortho-phenylphenolato) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (meta-phenylphenolato) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (para-phenylphenolato) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (2,3-dimethylphenolato) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (2, 6-dimethyl phenolato) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (3, 4-dimethyl phenolato) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (3, 5-dimethyl phenolato) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (3, 5-G tert-butyl phenolato) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (3, 5-G tert-butyl phenolato) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (3, 5-G tert-butyl phenolato) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (2, 6-diphenyl phenolato) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (2, 4, 6-triphenyl phenolato) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (2, 3, 6-trimethyl phenolato) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (2, 3, 5, 6-tetramethyl phenolato) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (1-NAFUTORATO) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (2-NAFUTORATO) aluminum (III), Bis(2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (ortho-phenylphenolato) aluminum (III), Bis(2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (para-phenylphenolato) aluminum (III), Bis(2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (meta-phenylphenolato) aluminum (III), Bis(2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (3, 5-dimethyl phenolato) aluminum (III), Bis(2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (3, 5-G tert-butyl phenolato) aluminum (III), Bis(2-methyl-4-ethyl-8-quinolinolato) (Para-KUREZORATO) aluminum (III), Bis(2-methyl-4-methoxy-8-quinolinolato) (para-phenylphenolato) aluminum (III), Bis(2-methyl-5-cyano-8-quinolinolato) (alt-KUREZORATO) aluminum (III) and bis(2-methyl-6-trifluoromethyl-8-quinolinolato) (2-NAFUTORATO) aluminum (III) etc. - it is.

[0061] In addition, bis(2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo-bis(2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III), Bis(2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo-bis(2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) aluminum (III), Bis(4-ethyl-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo-bis(4-ethyl-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III), Bis(2-methyl-4-methoxy-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo-bis(2-methyl-4-methoxy-8-quinolinolato) aluminum (III), Bis(5-cyano-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo-bis(5-cyano-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III), bis(2-methyl-5-trifluoromethyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo-bis(2-methyl-5-trifluoromethyl-8-quinolinolato) aluminum (III) etc. - you may be.

[0062] As other host substances, a phenyl anthracene derivative given in JP.8-12600A (Japanese Patent Application No. No. 110569 [six to]), a tetra-aryl ethene derivative given in JP.8-12969A (Japanese Patent Application No. No. 114456 [six to]), etc. are desirable.

[0063] A luminous layer may serve as an electron injection transportation layer, and, in such a case, it is desirable to use tris (8-quinolinolato) aluminum etc. What is necessary is just to vapor-deposit these fluorescence matter.

[0064] Moreover, as for a luminous layer, it is also desirable to consider as the mixolinnion of at least one sort of hole impregnation transportation compounds and at least one sort of electron injection transportation compounds if needed, and it is still more desirable to make a dopant content in this mixolinnion. The content of the compound in such a mixolinnion is 0.01 - 20wt%, and further 0.1 - 15wt%. Carrying out is desirable.

JP.2000-357587.A [DETAILED DESCRIPTION]

8/10 ページ

of the advantageous matter in polarity, since reverse polar carrier impregnation stops being able to happen easily, an organic compound stops being able to receive a damage easily and it has the advantage that a component life is extended. Moreover, while being able to change the luminescence wavelength property which the mixolinnion itself has by making such a mixolinnion contain the above-mentioned dopant and being able to make luminescence wavelength shift to long wavelength, luminescence reinforcement can be raised and the stability of a component can also be raised.

[0066] What is necessary is just to choose respectively the hole impregnation transportation compound and electron injection transportation compound which are used for a mixolinnion from the compound for the below-mentioned hole impregnation transportation layers, and the compound for electron injection transportation layers. It is still more desirable to use the amine derivative which had strong fluorescence as a compound for hole impregnation transportation layers especially, for example, the triphenyl diamine derivative which is a hole transportation ingredient, and a styryl amine derivative and an amine derivative with the aromatic series condensed ring.

[0067] As a compound of electron injection transportation, it is desirable to use a quinoline derivative, the metal complex which makes an eight quinolinol thru/or its derivative a ligand further, especially tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq₃). Moreover, it is also desirable to use the above-mentioned phenyl anthracene derivative and a tetra-aryl ethene derivative.

[0068] It is still more desirable to use the amine derivative which had strong fluorescence as a compound for hole impregnation transportation layers, for example, the triphenyl diamine derivative which is the above-mentioned hole transportation ingredient, and a styryl amine derivative and an amine derivative with the aromatic series condensed ring.

[0069] Although the mixing ratio in this case is based on each carrier mobility and carrier concentration, generally, the weight ratio of a compound which has the compound / electron injection transportation function of a hole impregnation transportation compound is desirable to 1 / 99 - 99/1, and a pan, and it is desirable to make it 10 / 90 - 90/10, and become about 20 / 80 to 80/20 preferably especially.

[0070] Moreover, the thickness of a mixolinnion is more than the thickness equivalent to one layer of molecular layers, and it is desirable to carry out to under the thickness of an organic compound layer. It is desirable to specifically be referred to as 1-85nm, and it is desirable to be especially referred to as 5-50nm further 5-60nm.

[0071] Moreover, although the vapor codeposition evaporated from a different source of vacuum evaporation as the formation approach of a mixolinnion is desirable, when vapor pressure (evaporation temperature) is comparable or very near, it can be made to be able to mix within the same vacuum evaporation board beforehand, and can also vapor-deposit. Although it is more desirable for compounds to mix the mixolinnion to homogeneity, depending on the case, a compound may exist in island shape. Generally a luminous layer forms a luminous layer in predetermined thickness by vapor-depositing an organic fluorescent material, or making it distribute in a resin binder, and coating.

[0072] Moreover, the various organic compounds indicated by JP.63-295695A, JP.2-191694A, JP.3-792A, JP.5-234651A, JP.5-239455A, JP.5-299174A, JP.7-126225A, JP.7-126226A, JP.8-100172A, and EP0650955A1 grade can be used for a hole impregnation transportation layer. For example, they are a tetra-aryl BENJISHIN compound (thoria real diamine thru/or triphenyl diamine: TPD), the third class amine of aromatic series, a hydrazone derivative, a carbazole derivative, a triazole derivative, an imidazole derivative, the OKISA diazole derivative that has an amino group, the poly thiophene, etc. Two or more sorts may be used together, when using together, these compounds are used as another layer, and they carry out a laminating or they should just mix them.

[0073] When dividing a hole impregnation transportation layer into a hole impregnation layer and a hole transportation layer and ****(ing) it, desirable combination can be chosen and used out of the compound for hole impregnation transportation layers. At this time, it is desirable to carry out a laminating to the order of the layer of the small compound of ionization potential from hole impregnation electrode sides (ITO etc.). Moreover, it is desirable to use a filmy good compound for a positive electrode surface. About such order of a laminating, it is also the same as when preparing a hole impregnation transportation layer more than two-layer. By considering as such order of a laminating, driver voltage can fall and generating of current leak, and generating and growth of a dark spot can be prevented. Moreover, since vacuum evaporation is used and the order of 1-10nm thin film can also be made into homogeneity and a pinhole free-lancer, when component-izing, even if ionization potential is small in a hole impregnation layer and it uses a compound which has absorption in a visible region, decline in the effectiveness by color tone change and resorption of the luminescent color can be prevented. A hole impregnation transportation layer can be formed by vapor-depositing the above-mentioned compound like a luminous layer etc.

derivative, a pyridine derivative, a pyrimidine derivative, a quinoxaline derivative, a diphenyl quinone derivative, a nitration fluorene derivative, etc. can be used for the electron injection transportation layer prepared if needed. An electron injection transportation layer may serve as a luminous layer, and, in such a case, it is desirable to use tris (8-quinolinolato) aluminum etc. Formation of an electron injection transportation layer should just be based on vacuum evaporation etc. like a luminous layer.

[0075] When dividing and carrying out the laminating of the electron injection transportation layer to an electronic injection layer and an electronic transportation layer, a desirable combination can be chosen and used out of the compound for electron injection transportation layers. At this time, it is desirable to carry out a laminating to the order of a compound with the large value of an electron affinity from an electron injection electrode side. About such order of a laminating, it is also the same as when preparing an electron injection transportation layer more than two-layer.

[0076] The luminescent color may be controlled using the color conversion film which contains the color filter film and the fluorescence matter in a substrate, or the dielectric reflective film.

[0077] What is necessary is to adjust the property of a color filter according to the light in which an organic EL device emits light, and just to optimize ejection effectiveness and color purity, although what is necessary is just to use for the color filter film the color filter used with the liquid crystal display etc.

[0078] Moreover, if the color filter which can cut the outdoor daylight of short wavelength in which an EL element ingredient and a fluorescence conversion layer carry out light absorption is used, the contrast of the lightfastness and a display of a component will also improve.

[0079] Moreover, it is good as for instead of a color filter using an optical thin film like dielectric multilayers.

[0080] Although the fluorescence conversion filter film is absorbing the light of EL luminescence and making light emit from the fluorescent substance in the fluorescence conversion film and performs color conversion of the luminescent color, it is formed from three, a binder, a fluorescence ingredient, and a light absorption ingredient, as a presentation.

[0081] As for a fluorescence ingredient, it is [that what is necessary is just to use what has a high fluorescence quantum yield] fundamentally desirable for absorption to be strong in EL luminescence wavelength region. What is necessary is in fact, for laser coloring matter etc. to be suitable and just to use a rhodamine system compound, a perylene system compound and a cyanine system compound, a phthalocyanine system compound (for subphthalto etc. to be included) naphthalene imide system compound and a condensed-ring hydrocarbon system compound, a condensation heterocycle system compound, a styryl system compound, a coumarin system compound, etc.

[0082] As for a binder, what can perform detailed patterning in photolithography, printing, etc. is [that what is necessary is just to choose an ingredient which does not quench fluorescence fundamentally] desirable. Moreover, an ingredient which does not receive a damage at the time of membrane formation of ITO and IZO is desirable.

[0083] When the light absorption of a fluorescence ingredient is insufficient, it uses, but when there is no need, it is not necessary to use a light absorption ingredient. Moreover, a light absorption ingredient should just choose an ingredient which does not quench the fluorescence of a fluorescence ingredient.

[0084] It is desirable to use a vacuum deposition method for formation of a hole impregnation transportation layer, a luminous layer, and an electron injection transportation layer, since a homogeneous thin film can be formed. When a vacuum deposition method is used, an amorphous condition or the diameter of crystal grain is 0.2 micrometers. The following homogeneous thin films are obtained. The diameter of crystal grain is 0.2 micrometers. If it has exceeded, it will become uneven luminescence, driver voltage of a component must be made high, and the injection efficiency of a charge will also fall remarkably.

[0085] Considering as the degree of vacuum of 10 - 4 or less Pa, although especially the conditions of vacuum deposition are not limited, an evaporation rate is 0.01 - 1 nm/sec. Considering as extent is desirable. Moreover, it is desirable to form each class continuously in a vacuum. If it forms continuously in a vacuum, since it can prevent an impurity sticking to the interface of each class, a high property is acquired. Moreover, driver voltage of a component can be made low or growth and generating of a dark spot can be suppressed.

[0086] When using a vacuum deposition method for formation of these each class and making one layer contain two or more compounds, it is desirable that carry out temperature control of each boat into which the compound was put, and it carries out vapor codeposition according to an individual.

[0087] Although the organic EL device of this invention is used as an EL element of a direct-current drive inold, it can also usually be considered as an alternating current drive or a pulse drive. Applied voltage is usually made into about 2-20V.

[0088]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/04/24

[0089] As it was below the <example 1>, the passive-matrix light emitting device was produced.

[0090] On the 7059 glass substrates by Corning, Inc., membranes were formed and patterning of the ITO transparent electrode (hole impregnation electrode) was carried out so that the pixel (280x280 micrometers per pixel) of 64x256 dots might be constituted from 85nm of thickness. And the substrate with which the hole impregnation electrode was formed was cleaned ultrasonically using neutral detergent, an acetone, and ethanol, and it pulled up out of boiling ethanol, and dried. Subsequently, it is a front face UV/O3 After washing, it fixed to the substrate electrode holder of a vacuum evaporation system, and the inside of a tub was decompressed to 1x10 - 4 or less Pa. And 4, 4', and a 4"-tris (-N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino) triphenylamine (m-MTDATA) were vapor-deposited in thickness of 40nm by evaporation rate 0.2 nm/sec., and it considered as the hole impregnation layer. next, N and N' - diphenyl-N and N' - the -m-tolyl -4 and 4' - the - diamino -1 and 1' - biphenyl (following, TPD) was vapor-deposited in thickness of 35nm by evaporation rate 0.2 nm/sec., and it considered as the hole transportation layer. Next, tris (8-quinolinolato) aluminum (the following and Alq3) was vapor-deposited in thickness of 50nm by evaporation rate 0.2 nm/sec., and it considered as electron injection transportation and a luminous layer. Subsequently, vapor codeposition (2 yuan vacuum evaporation) of the MgAg was carried out to the thickness of 200nm by vacuum evaporation velocity ratio Mg:Ag=1:10, and it considered as the electron injection electrode. And aluminum protection electrode was formed in thickness of 200nm by DC sputter using aluminum target.

[0091] This organic electroluminescence structure moved the substrate by which the laminating was carried out to the glove compartment which circulated N2 gas. And as a drying agent, it put into the network, and it arranges and fixed and 100mg of SrH2 particles was applied on the glass substrate in the state of un-hardening ultraviolet curing mold epoxy resin adhesive (Three Bond 30Y296D). And it is 100 micrometers as a closure plate. Substrates are printed for 7059 by Corning, Inc. another glass processed so that the airtight space of extent might be prepared in piles, and it is 3kg/cm2 with doubling. It pressurized by the pressure and the thin layer of adhesives was formed between the glass substrate and the closure plate. At this time, it is 7 micrometers in adhesives. A spacer is scattered by 1wt% and the thickness of adhesives is 7 micrometers. It was made to become. And UV light was irradiated, adhesives were stiffened and the organic electroluminescence display was obtained. 0.01mg / per three of amounts of a drying agent was set to 3 mm 1mm of space within an airtight case.

[0092] Direct current voltage is impressed to the obtained organic electroluminescence display in an atmospheric-air ambient atmosphere, and it is 10 mA/cm2. By the constant current consistency, the continuation drive was carried out for 1000 hours under acceleration conditions of the temperature of 60 degrees C. and 95% of humidity RH, and expansion of nonluminescent area was measured. The rate of nonluminescent area after a 1000-hour drive of this organic electroluminescence display was less than 10%. The rate of nonluminescent area was calculated as (nonluminescent area) / (area of a pixel) x100(%).

[0093] SrH2 and CaH2 were used together as a <example 2> drying agent, and also the organic electroluminescence display was obtained like the example 1, and it evaluated like the example 1. This organic electroluminescence display of the rate of nonluminescent area after a 1000-hour drive was also less than 10%. In addition, SrH2:CaH2 at this time was set to about 1:1 by the weight ratio.

[0094] BaO of tales doses was used instead of CaH2 as a <example 1 of comparison> drying agent, and also the organic electroluminescence display was obtained like the example 1, and it evaluated like the example 1. The rate of nonluminescent area after a 1000-hour drive became 30% or more, and this organic electroluminescence display stopped functioning as a display.

[0095] Expansion of nonluminescent area is small and its life of a display is longer than the organic electroluminescence display of the example of a comparison with which the organic electroluminescence display of this invention used BaO for the drying agent.

[0096]

[Effect of the Invention] As mentioned above, by this invention, it can manufacture easily and the effect of moisture etc. is eliminated as much as possible, there is little degradation with the passage of time, and the long lasting organic electroluminescence display which can maintain the initial engine performance for a long period of time can be offered.

[Translation done.]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/04/24

IPD and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline sectional view showing the basic configuration of the organic electroluminescence display of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Substrate
- 2 Closure Adhesives
- 3 Closure Plate
- 4 Organic Electroluminescence Structure
- 5 Film Sheet
- 6 Drying Agent

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.